

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

XP-002223338

AN - 1990-137075 [18]

AP - JP19880237368 19880921

CPY - KAOS

DC - D25 E16

FS - CPI

IC - C11D7/54 ; D06L3/02

MC - D11-B01B E10-A22D E31-E

M3 - [01] H1 H182 H401 H402 H481 H482 H602 H603 H608 H683 H689 H721 J0 J012
J2 J272 K0 L7 L722 L799 M210 M211 M212 M213 M214 M231 M232 M233 M273
M283 M311 M312 M313 M314 M321 M322 M331 M332 M333 M342 M343 M344 M362
M382 M383 M391 M392 M416 M781 M903 M904 Q273; 9018-D7601-U; 1327-U
0502-U

PA - (KAOS) KAO CORP

PN - JP2086699 A 19900327 DW199018 000pp

PR - JP19880237368 19880921

XA - C1990-060384

XIC - C11D-007/54 ; D06L-003/02

AB - J02086699 A new bleaching detergent compsn. contains a peroxide and an activating agent of formula (I): (R1-6 = 1-4C alkyl; Y1 and Y2 = -CH2-CH2- or -CH2CHOHCH2-; X = opt. substitd. 1-4C alkylene or alkenylene; Z1 and Z2 = organic or inorganic counter ion).
- USE/ADVANTAGE - The compsn. has bleaching power unattainable by conventional oxygen-based bleaching agents. Available activating agents include diesters of satd. and unsatd. dicarboxylic acids. Available dicarboxylic acids include succinic, maleic, fumaric, itaconic, 2-methylsuccinic, 2,3-dimethylsuccinic, mesaconic, citraconic, dichloromaleic, dibromomaleic, glutaric, and adipic acid.
(5pp Dwg.No.0/0)

CN - 9018-D7601-U

DRL - 1327-U 0502-U

IW - PEROXIDE BLEACH DETERGENT COMPOSITION CONTAIN DI AMMONIUM DI ESTER
SALT PEROXIDE ACTIVATE AGENT

IKW - PEROXIDE BLEACH DETERGENT COMPOSITION CONTAIN DI AMMONIUM DI ESTER
SALT PEROXIDE ACTIVATE AGENT

NC - 001

OPD - 1988-09-21

ORD - 1990-03-27

PAW - (KAOS) KAO CORP

TI - Peroxide bleaching detergent compsn. - contg. di: ammonium di:ester
salt as peroxide activating agent

⑫ 公開特許公報(A)

平2-86699

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)3月27日

C 11 D 7/54
D 06 L 3/027614-4H
6791-4L

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 漂白洗浄剤組成物

⑯ 特 願 昭63-237368

⑰ 出 願 昭63(1988)9月21日

⑱ 発 明 者 近 藤 昭 裕 和歌山県和歌山市西浜3丁目8-59

⑲ 発 明 者 中 村 元 一 和歌山県和歌山市西浜1450

⑳ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

㉑ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

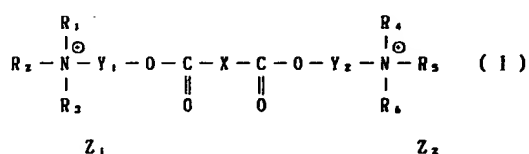
明 細 書

1. 発明の名称

漂白洗浄剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 過酸化物及び下式(I)で表わされる活性化剤を含有することを特徴とする漂白洗浄剤組成物。



(式中、 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 および R_6 は同一もしくは相異って炭素数1~4のアルキル基、 Y_1

および Y_2 は $-CH_2-CH_2-$ あるいは $-CH_2-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-CH_2-$

基、 X は置換されていてもよい炭素数1~4のアルキレン基またはアルケニレン基、 Z_1 および Z_2 は無機あるいは有機の対アニオンを表わす。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は漂白洗浄剤組成物に関する。

(従来技術及び発明が解決しようとする課題)

従来、衣料用の漂白剤として、サラシ粉、次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム等の塩素系のものが使われてきたが、これら塩素系漂白剤は使用できる繊維に制限があり、また色、柄物には使用できず、更に独特のにおいを有していることなどから、これらの欠点を解消した酸素系漂白剤が最近著しく普及しはじめている。

この酸素系漂白剤としては、過炭酸ナトリウム、過硼酸ナトリウムが漂白性能及び安定性などの面から特に利用されている。

しかしながら、酸素系漂白剤は塩素系漂白剤にくらべ、特に低温で漂白力が弱い欠点があり、各種の漂白活性化剤が併用されている。例えば、アセトニトリル、マロンニトリル、フタロニトリル、ベンゾイルイミノジアセトニトリルの如きニトリル化合物；グルコースペンタアセテート、オクタアセチルシュクロース、トリアセチ

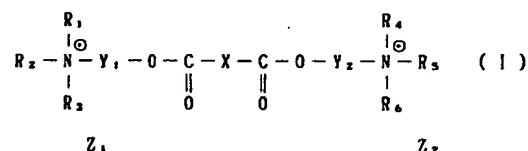
ン、ソルビトールヘキサアセテート、アセトキシベンゼンスルホン酸塩、又はトリアセチルシアヌル酸、クロルギ酸メチルのような 0-アセチル化合物；N,N,N',N'-テトラアセチルエレンジアミン、又はテトラアセチルグリコールウリル、N-ベンゾイルイミダゾール、ジ-N-アセチルジメチルグリオキシム、1-フェニル-3-アセチルヒダントイン、N,N-ジアセチルアニリン、N-アセチルジグリコールイミド、ジアセチルメチレンジホルムアミドのような N-アシル化合物；無水フタル酸、無水コハク酸、無水安息香酸、無水グルタル酸、アルキル硫酸無水物、カルボン酸と有機スルホン酸の無水物のような酸無水物；ジ-（メタンスルホニル）ジメチルグリオキシムのようなスルホニルオキシム；ジエチルベンゾイル燐酸塩のようなアシル化燐酸塩；フェニルスルホネートエステル；ジフェニルホスフィニックアジドのような有機燐酸アジド；ジフェニルジスルホンのようなジスルホン、その他 N-スルホニルイミダ

ゾール、シアナミド、ハロゲン化トリアジン、N,N-ジメチル-N-オクチル-N-10-カルボフェノキシドデシルアンモニウムクロライドなどの各種漂白活性化剤の研究がなされてきた。しかしながら、これらの活性化剤を併用しても未だ酸素系漂白剤の漂白力は不充分であった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、より高漂白力の酸素系漂白洗浄剤を得るべく鋭意研究の結果、特定のアンモニオ基を有するジカルボン酸ジエステル化合物を活性化剤として過酸化剤と併用することにより目的を達成しうることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、過酸化剤及び下式（I）で表わされる活性化剤を含有することと特徴とする漂白洗浄剤組成物を提供するものである。



〔式中、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅およびR₆は同一もしくは相異って炭素数1～4のアルキル基、Y₁およびY₂は-CH₂-CH₂-あるいは-CH₂-CH(OH)-CH₂-

基、Xは置換されていてもよい炭素数1～4のアルキレン基またはアルケニレン基、Z₁およびZ₂は無機あるいは有機の対アニオンを表わす。〕

本発明で用いられる式（I）で表わされる活性化剤としては、例えばコハク酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、2-メチルコハク酸、2,3-ジメチルコハク酸、メサコン酸、シトラコン酸、ジクロロマレイン酸、ジブロモマレイン酸、グルタル酸、アジピン酸等の飽和もしくは不飽和ジカルボン酸のジエステルで、そのアルコール残基としてトリメチル-（2-ヒドロキシエチル）アンモニウム、トリエチル-（2-ヒドロキシエチル）アンモニウム、アルキル（炭素数2～3）ジメチル-（2-ヒドロキシエチル）アンモニウム、トリメチル-（2,3-ジヒドロキシプロピル）アンモニウム、アルキ

ル（炭素数2～4）ジメチル-（2,3-ジヒドロキシプロピル）アンモニウムに由来する基を有するもの等が挙げられる。Z₁及びZ₂で表わされる無機又は有機の対アニオンとしては、例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、リン酸イオン、リン酸一水素イオン、リン酸二水素イオン、硝酸イオン、ドデシル硫酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、メト硫酸イオン、酢酸イオン等が用いられる。

これらの化合物は、例えば

- 相当するジカルボン酸のジアルキルアミノ置換アルコールエステルをハロゲン化アルキル、ジアルキル硫酸、アルキルトシレート等の四級化剤で四級化する方法、
- 相当するジカルボン酸のエチレンクロロヒドリン、エチレンブロモヒドリン等のハロヒドリンエステルをトリメチルアミン、ジメチルエチルアミン等の第三アミンと反応させる

方法、

c) 相当するジカルボン酸のジグリシジルエステルを第三アミンの塩と反応させる方法等の公知の方法によって合成することができる。

本発明において用いられる過酸化物としては過酸化水素あるいは水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物、例えば、炭酸ナトリウム・過酸化水素付加物、トリポリリン酸ナトリウム・過酸化水素付加物、ピロリン酸ナトリウム・過酸化水素付加物、尿素・過酸化水素付加物、 $4\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{NaCl}$ 、過ホウ酸ナトリウム一水化物、過ホウ酸ナトリウム四水化物、過酸化ナトリウム、過酸化カルシウム等が例示される。この中でも特に炭酸ナトリウム・過酸化水素付加物、過ホウ酸ナトリウム一水化物、過ホウ酸ナトリウム四水化物が好ましい。

本発明において、過酸化物と式(1)で表わされる活性化剤は、通常、99.9/0.1 ~ 20/80、好ましくは99/1 ~ 50/50のモル比で用いられる。

ホン酸塩、炭素数10~22の脂肪酸石けんなどの陰イオン界面活性剤；炭素数が約6~12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルフェノール1モルに対し酸化エチレン5~25モルを縮合したアルキルフェノールの酸化エチレン縮合物、炭素数が約8~22の直鎖又は分岐鎖を有する脂肪族アルコール1モルに酸化エチレン5~30モルを縮合した脂肪族アルコールの酸化エチレン縮合物、プロピレングリコールに酸化プロピレンを縮合させ、更に酸化エチレンを縮合させて得られる「ブルロニック」の商品名で知られる非イオン界面活性剤；アシル部分の炭素数が約8~18の脂肪酸のモノあるいはジエタノールアミド、炭素数が約8~24のアルキル基とメチル基及び/又はエチル基を有するアミノキッドなどの非イオン界面活性剤；ペタインなどの両性界面活性剤；プロテアーゼ、リパーゼ、アミラーゼ、セルラーゼなどの酵素；蛍光増白剤、染料、顔料、香料等を添加することができる。

本発明の漂白洗浄剤組成物は、上記必須成分の他に通常用いられる公知の成分を添加する事もできる。これら公知成分としては、例えば、ビルダーとして、硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩等の水溶性無機ビルダー、エチレンジアミン四酢酸塩、ニトリロトリ酢酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩等の有機ビルダーを用いる事ができる。また過酸化物あるいは過酸化水素付加体の安定剤として公知の、硫酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、塩化マグネシウム、ケイフッ化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムの様なマグネシウム塩及びケイ酸ソーダの様なケイ酸塩類等を用いる事ができる。更に必要に応じて、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールのような再汚染防止剤；炭素数約8~22のアルキル基を有するアルキルスルホン酸塩及びアルキル硫酸塩、アルキル基の炭素数が約9~15のアルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数約8~22の α -オレフィンスル

なお、上述した式(1)で表わされる活性化剤は公知の方法で粒状に調製し、過酸化物に配合することができる。例えば、式(1)で表わされる活性化剤100重量部に、5~60℃、好ましくは10~40℃で流動性を有するバインダーの1種又は2種以上5~200重量部、好ましくは10~100重量部を加えて造粒することが好適である。

ここで、バインダーとしては、5~60℃、好ましくは10~40℃で流動性のある非イオン界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、流動パラフィン及び高級アルコール等を1種又は2種以上使用し得る。

造粒法としては、押出し造粒法、転動式造粒法、圧縮式造粒法等の公知の方法を採用し得、式(1)で表わされる活性化剤やバインダーの種類等に応じて適宜選定することができる。例えば、押出し造粒機を用いて造粒する場合、造粒の前工程として粒径150 μ m以下に微粉碎した式(1)で表わされる活性化剤を公知の混合機

で均一に混合した後、バインダーを徐々に加えて粉体とバインダーを十分に混練する。次に、混練した混合物を押出し造粒機にチャージして造粒した後、篩別するものである。なお、必要に応じ、粒子特性向上のため、篩別を行なう前に平均一次粒径0.1 μm以下の無機質微粉体、例えば微粉シリカ等で造粒物の表面を被覆してもよい。

〔発明の効果〕

本発明によれば、有機過酸も含め、従来の酸素系漂白洗浄剤では到達し得ない強力な漂白を可能にした。その原因は明らかでないが、本発明における式(1)で表わされる活性化剤は、その構造の故に使用条件下、高い効率で過酸を発生するとともに、2つ存在するエステル結合のうちの1つが残存し1つが過酸となった化学種もかなりの割合で生成するためと考えられる。即ち、カチオン基を有する過酸がアニオン性を帯びた被漂白物表面に吸着し、漂白作用を発揮するとともに、漂白が起っている場で更に過酸

が生成するという現象が起っているものと推定される。

〔実施例〕

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

実施例1

活性化剤として、コハク酸ジ塩化コリン(1)、フマル酸ジ塩化コリン(2)、2-メチルコハク酸ジ塩化コリン(3)、グルタル酸ジ塩化コリン(4)、コハク酸ジ(塩化2-トリエチルアンモニオエチル)(5)、又はコハク酸ジ(塩化3-トリメチルアンモニオ-2-ヒドロキシプロピル)(6)を用いて第1表及び第2表に示す漂白洗浄剤組成物を調製し、下記の方法で浸漬漂白効果及び洗剤と併用した場合の漂白効果を評価した。

結果を第1表及び第2表にそれぞれ示す。

<浸漬漂白効果>

20℃の水300 mlに有機酸素が0.05%となるように過炭酸ナトリウムを溶解し、この溶液中の過酸化水素の1/32当量(モル比)の活性化剤

を添加し、下記の方法で調製した紅茶汚染布(8 cm×8 cm、5枚)を用いて30分間浸漬漂白を行い、水洗、乾燥の後、下式により漂白率を求めた。この数値が大きいほど、漂白効果は大きい。

紅茶汚染布の漂白率：

$$\text{漂白率}(\%) = \frac{\text{漂白後の反射率} - \text{漂白前の反射率}}{\text{白布の反射率} - \text{漂白前の反射率}} \times 100$$

反射率は日本電色工業製NDR-101DPで460nmフィルターを使用して測定した。

紅茶汚染布：

日東紅茶(黄色パッケージ)80gを3ℓのイオン交換水にて約15分間煮沸後、糊抜きしたサラン布綿でこし、この液に木綿金巾#2003布を浸し、約15分間煮沸する。そのまま火よりおろし、2時間程度放置後自然乾燥させ、洗液に色のつかなくなるまで水洗し、脱水、プレスの後、8 cm×8 cmの試験片とし、実験に供した。

<洗剤と併用した場合の漂白効果>

市販重質洗剤(非イオン活性剤ベース：陰イ

オン活性剤含まず)を0.6%、過炭酸ナトリウム及び活性化剤を第2表に示すように添加した洗浄液に、前述の紅茶汚染布(8 cm×8 cm、5枚)を用いてターボトメーターで20℃、10分間洗浄した後、水洗、乾燥後、上記方法により漂白率を求めた。

第 1 表 <浸漬漂白の効果>

		本 発 明 品						比 較 品		
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
成分組成 (重量比)	過炭酸ナトリウム	89	89	89	89	88	89	94	87	100
	活性化剤(1)	11	—	—	—	—	—	—	—	—
	活性化剤(2)	—	11	—	—	—	—	—	—	—
	活性化剤(3)	—	—	11	—	—	—	—	—	—
	活性化剤(4)	—	—	—	11	—	—	—	—	—
	活性化剤(5)	—	—	—	—	12	—	—	—	—
	活性化剤(6)	—	—	—	—	—	11	—	—	—
	TAED ¹⁾	—	—	—	—	—	—	6	—	—
	モノ過フタル酸 マグネシウム ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	13	—
漂 白 率 (%)		28.0	25.0	24.5	26.8	22.1	27.5	20.5	21.6	18.0

注)

1) ヘキスト社製 テトラアセチルエチレジアミン

2) インテロックス社製

第 2 表 <洗剤と併用した場合の漂白効果>

		本 発 明 品						比 較 品		
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)
市販洗剤 ¹⁾		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
過炭酸ナトリウム ¹⁾		0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013
活性化剤(1) ¹⁾		0.013	—	—	—	—	—	—	—	—
活性化剤(2) ¹⁾		—	0.013	—	—	—	—	—	—	—
活性化剤(3) ¹⁾		—	—	0.013	—	—	—	—	—	—
活性化剤(4) ¹⁾		—	—	—	0.013	—	—	—	—	—
活性化剤(5) ¹⁾		—	—	—	—	0.013	—	—	—	—
活性化剤(6) ¹⁾		—	—	—	—	—	0.013	—	—	—
TAED ¹⁾		—	—	—	—	—	—	0.013	—	—
モノ過フタル酸 マグネシウム ¹⁾		—	—	—	—	—	—	—	0.013	—
漂 白 率 (%)		7.5	5.3	5.0	6.0	4.5	7.3	3.9	3.5	2.5

注)

1) 液中有濃度(重量%)